



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 18/78, C09D 175/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/27134</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. Juni 1998 (25.06.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/07110 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. Dezember 1997 (18.12.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 52 886.0      18. Dezember 1996 (18.12.96)    DE 197 25 188.9      14. Juni 1997 (14.06.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BARTOL, Fritz [DE/DE]; Weidenstrasse 48, D-59071 Hamm (DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Lange Kuhle 16, D-48163 Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, D-48308 Senden (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title: COATING AGENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME</b>  <b>(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG</b>  <b>(57) Abstract</b>  <p>The invention relates to a component system for a two-component coating agent containing a binder with hydroxy function or a mixture of binders with hydroxy function, tris(alkoxycarbonylamino)triazine or a mixture of tris(alkoxycarbonylamino)triazines and free isocyanates, or a mixture of free polyisocyanates. Said component system is characterized in that a first component (I) consists of at least the binder with hydroxy function or the mixture of binders with hydroxy function, and that a second component (II) consists of at least the free isocyanates or the mixture of free polyisocyanates, the tris(alkoxycarbonylamino)triazine or the mixture of tris(alkoxycarbonylamino)triazines being an alternative ingredient of the first component (I), the second component (II) or both components (I) and (II).</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Komponentensystem für ein Zweikomponenten-Beschichtungsmittel enthaltend ein hydroxyfunktionelles Bindemittel oder eine Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln, Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder eine Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen und freie Isocyanate oder eine Mischung aus freien Polyisocyanate. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Komponente (I) zumindest aus dem Hydroxyfunktionellen Bindemittel oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln gebildet ist und daß eine zweite Komponente (II) zumindest aus den freien Isocyanaten oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten gebildet ist, wobei das Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder die Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen alternativ Bestandteil der ersten Komponente (I), der zweiten Komponente (II) oder beider Komponenten (I) und (II) ist.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

### Beschichtungsmittel und Verfahren zu dessen Herstellung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Komponentensystem für ein Zweikomponenten-Beschichtungsmittel enthaltend (1) ein hydroxyfunktionelles Bindemittel oder eine Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln, (2) Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder eine Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen und (3) freie Isocyanate oder eine Mischung aus freien Polyisocyanate. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung eines solchen Komponentensystems sowie dessen Verwendung.

20

Unter Komponentensystem wird ein Gebinde aus verschiedenen, separat hergestellten und gelagerten Lackkomponenten verstanden, die jedoch stets in Verbindung miteinander gehandelt werden und die von einem Anwender, welcher aus einem Beschichtungsmittel einen Überzug fertigen will, vor der Herstellung des Überzuges zu dem Beschichtungsmittel gemischt werden. Solche Komponentensysteme sind u.a. zur Herstellung von Decklacken gebräuchlich. Unter dem Begriff Decklacke werden hierbei Lacke verstanden, die zur Herstellung der obersten Lackschicht verwendet werden. Die oberste Lackschicht kann dabei einschichtig oder mehrschichtig, insbesondere zweischichtig, sein. Zweischichtige Decklackierungen bestehen aus einer pigmentierten Basislackschicht und einer auf der Basislackschicht aufgetragenen unpigmentierten oder nur mit transparenten Pigmenten pigmentierten Klarlackschicht. Zweischichtlackierungen werden heute nach dem Naß-in-Naß-Verfahren hergestellt, bei dem ein pigmentierter Basislack vorlackiert wird und die so erhaltene Basislackschicht ohne Einbrennschritt mit einem Klarlack überlackiert und

30

5 anschließend Basislacksschicht und Klarlacksschicht zusammen gehärtet werden. Dieses Verfahren ist ökonomisch sehr vorteilhaft, stellt aber hohe Anforderungen an den Basislack und den Klarlack. Der auf den noch nicht gehärteten Basislack applizierte Klarlack darf die Basislacksschicht nicht anlösen oder sonst wie stören, weil sonst Lackierungen mit schlechtem Aussehen erhalten werden. Dies gilt insbesondere für  
10 Lackierungen, bei denen Basislacke, die Effektpigmente (z.B. Metallpigmente, insbesondere Aluminiumflakes, oder Perlglanzpigmente) enthalten, eingesetzt werden.

Komponentensysteme für Klarlacke, die vorwiegend für die Lackierung von Automobilen Verwendung finden, bestehen üblicherweise aus hydroxyfunktionellen  
15 Polyacrylaten mit freien Isocyanat-Trimeren des Hexamethylendiisocyanats. Die daraus erhaltenen Klarlacke weisen im applikationsfähigen Zustand einen Festkörpergehalt von 32 bis 45 Gew.-% auf. Ihre Vorteile liegen in einer niedrigen Härtungstemperatur von 20 bis 120 Grad C und einer hohen Chemikalienbeständigkeit. Diese Klarlackssysteme haben derzeit gegenüber  
20 melaminharzvernetzten Einkomponenten-Klarlacken jedoch verschiedene gravierende Nachteile:

1. Eine zu geringe Kratzbeständigkeit, besonders gegenüber leichten oberflächlichen Beschädigungen.
2. Eine schlechte Steinschlagbeständigkeit (Haftung) nach Schweißwasserbelastung,  
25 vor allem nach einer Reparatur-Lackierung.
3. Einen aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit störend niedrigen Feststoffgehalt.
4. Ein starkes Wiederanlösen auf konventionellen Basislacken, das sich durch verringerten Flop bei Metallic-Basislacken bzw. Farbtonveränderungen in Basislack  
30 bemerkbar macht, insbesondere wenn versucht wird, den Feststoffgehalt durch Anteile von Acrylatharzen mit niedrigem Molekulargewicht zu erhöhen.

- 5 Einkomponenten-Klarlacke zeigen diese Probleme nicht oder nur in verringertem Maß, können aber aufgrund ihrer erheblich schlechteren Chemikalienbeständigkeit nicht anstelle von Zweikomponenten-Klarlacken verwendet werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Beschichtungsmittel  
10 zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile üblicher Zweikomponentenklarlacksysteme nicht aufweist, jedoch eine vergleichbare Chemikalienfestigkeit und Bewitterungsfestigkeit wie übliche Zweikomponentenklarlacksysteme hat.

- 15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Komponentensystem gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine erste Komponente (I) zumindest aus dem hydroxyfunktionellen Bindemittel oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln (1) gebildet ist und daß eine zweite Komponente (II) zumindest aus den freien Isocyanaten oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten (3) gebildet ist,  
20 wobei das Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder die Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen (2) alternativ Bestandteil der ersten Komponente (I), der zweiten Komponente (II) oder beider Komponenten (I) und (II) ist.

Überraschenderweise werden erfindungsgemäß durch den Einsatz einer Vernetzer-  
25 Kombination aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und freien Isocyanaten erhebliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Zweikomponentenklarlacken erzielt. Dazu zählen insbesondere:

- Verringertes Anlösen konventioneller Basislacke, das insbesondere an einem  
30 verbesserten Metalleffekt bei Metallic-Basislacken erkennbar ist,
- Verbesserte Haftung bei Steinschlagprüfungen,
- Verbesserte Kratzfestigkeit bei gleichzeitig hoher

5     Säurebeständigkeit.

Aus der Literaturstelle DE 195 29 124 C1 ist grundsätzlich ein Beschichtungsmittel bekannt, welches auch Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin als Vernetzer verwendet. Die in dieser Literaturstelle beschriebenen Beschichtungsmittel sind allerdings  
10    ausnahmslos Einkomponenten-Beschichtungsmittel. Zwar ist ein pauschaler Hinweis auf die Existenz von Mehrkomponentensystemen gegeben, es sind jedoch keinerlei Angaben oder auch nur Andeutungen gemacht, wie verschiedene Komponenten zusammengesetzt sein könnten.

15    Für das hydroxyfunktionelle Bindemittel oder für die Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln kommen vorzugsweise solche aus der Gruppe "Bindemittel auf Basis von hydroxyfunktionellen Polyacrylaten, hydroxyfunktionellen Polyestern und/oder hydroxyfunktionellen Polyurethanen" und/oder Mischungen aus Elementen dieser Gruppe und/oder Mischungen verschiedener Bindemittel eines  
20    Elements dieser Gruppe in Betracht.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise Polyacrylatharze eingesetzt, die Hydroxylzahlen von 40 bis 240, vorzugsweise 60 bis 210, ganz besonders bevorzugt 100 bis 200, Säurezahlen von 0 bis 35, bevorzugt 0 bis 23, ganz besonders bevorzugt  
25    3,9 bis 15,5, Glasübergangstemperaturen von -35 bis +70 °C, bevorzugt -20 bis +40 °C, ganz besonders bevorzugt -10 bis +15 °C und zahlenmittlere Molekulargewichte von 1500 bis 30000, bevorzugt 2000 bis 15000, ganz besonders bevorzugt 2500 bis 5000 aufweisen.

30    Die Glasübergangstemperatur der Polyacrylatharze wird durch Art und Menge der eingesetzten Monomere bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann

- 5 unter Zuhilfenahme der folgenden Formel, mit der die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$10 \quad \frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{W_n}{T_{g_n}} \quad ; \quad \sum_n W_n = 1$$

TG = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes

$W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

$T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

15

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichtes (z.B. Auswahl entsprechender Polymerisationsinitiatoren, Einsatz von Kettenübertragungsmitteln usw.) gehören zum Fachwissen des Durchschnittsfachmanns und müssen hier nicht näher erläutert werden.

- 20 Als hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente werden beispielsweise Polyesterharze bzw. Alkydharze eingesetzt, die herstellbar sind, indem (a1) eine cycloaliphatische oder aliphatische Polycarbonsäure oder eine Mischung aus solchen Polycarbonsäuren (b1) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyol mit mehr als zwei Hydroxylgruppen im Molekül oder eine Mischung aus solchen Polyolen (c1) ein
- 25 aliphatisches oder cycloaliphatisches Diol oder eine Mischung aus solchen Diolen und (d1) eine aliphatische lineare oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäure oder eine Mischung aus solchen Monocarbonsäuren in einem molaren Verhältnis von (a1) : (b1) : (c1) : (d1) = 1,0 : 0,2 - 1,3 : 0,0 - 1,1 : 0,0 - 1,4, vorzugsweise 1,0 : 0,5 - 1,2 : 0,0 - 0,6 : 0,2 - 0,9 zu einem Polyesterharz bzw. Alkydharz umgesetzt werden. Als
- 30 Beispiele für den Bestandteil (a1) werden genannt: Hexahydrophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Als Beispiele für den Bestandteil (b1) werden genannt: Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin. Als Beispiele für den

5 Bestandteil (c1) werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3,2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3, 2,2,4-Trimethyl- pentandiol-1,5, 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester und Dimethylolcyclohexan. Als Beispiele für den Bestandteil (d1) werden genannt: 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Isooctansäure, 10 Isononansäure und Monocarbonsäuremischungen, die aus Kokosfett oder Palmkernfett gewonnen werden.

Die Herstellung von Hydroxylgruppen tragenden Polyester- und/oder Alkydharzen ist z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, dritte Auflage, 14. Band, 15 Urban & Schwarzenberg, München, Berlin 1863, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, in den Büchern: Résines Alkydes-Polyesters von J. Bourry, Paris Verlag Dunod 1952, Alkyd Resins von C.R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York 1961 und Alkyd Resin Technology von T.C. Patton, Interscience Publishers 1962 beschrieben.

20 Als hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente werden beispielsweise Polyacrylatharze eingesetzt, die herstellbar sind, indem (a2) 10 bis 92, vorzugsweise 20 bis 60 Gew. -% eines Alkyl- oder Cycloalkylacrylates oder eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylates mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im 25 Alkyl- bzw. Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (b2) 8 bis 60, vorzugsweise 12,5 bis 38,5 Gew.-% eines Hydroxyalkylacrylates oder eines Hydroxylalkylmethacrylates mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (c2) 0,0 bis 5,0, vorzugsweise 0,7 bis 3,0 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und (d2) 30 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% von (a2), (b2) und (c2) verschiedene, mit (a2), (b2) und (c2) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere oder Mischungen aus solchen Monomeren zu Polyacrylatharzen mit Hydroxylzahlen von 40



5 bis 240, vorzugsweise 60 bis 150, Säurezahlen von 0 bis 35, vorzugsweise von 5 bis 20, Glasübergangstemperaturen von -35 bis +70 Grad C, bevorzugt von -20 bis +40 Grad C und zahlenmittleren Molekulargewichten von 1500 bis 30000, vorzugsweise von 2000 bis 15000, (gelpermeationschromatographisch mit Polystyrolstandard bestimmt) polymerisiert werden. Als Beispiele für (a2)-Komponenten werden genannt:  
10 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- und 2-Ethyl-hexylacrylat bzw. -methacrylat sowie Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Als Beispiele für (b2)-Komponenten werden genannt: Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylacrylat bzw. -methacrylat. Als Beispiele für (d2)-Komponenten werden genannt: Vinylaromaten, wie beispielsweise  
15 Styrol, Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol, alpha-Ethylstyrol, kernsubstituierte Diethylstyrole, Isopropylstyrol, Butylstyrole und Methoxystyrole; Vinylether, wie beispielsweise Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether und Isobutylvinylether und Vinylester, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure. Die Hydroxylzahl und die Säurezahl der Polyacrylatharze kann der  
20 Fachmann problemlos durch die Menge an eingesetzter Komponente (b2) bzw. (c2) steuern.

Als Polyacrylatkomponenten sind ferner die in der europäischen Patentanmeldung EP  
25 0 767 185 sowie den US-Patenten 5 480 943, 5 475 073 und 5 534 598 genannten hydroxyfunktionellen Verbindungen geeignet.

Als hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente werden beispielsweise auch Polyacrylatharze eingesetzt, die erhältlich sind, indem (A1) 10 bis 51 Gew.-%,  
30 vorzugsweise 25 bis 41 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat, vorzugsweise 4-Hydroxy-n-butylacrylat, (A2) 0 bis 36 Gew.-%,

5 vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, eines von (A1) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (A3) 28 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% eines von (A1) und (A2) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-  
10 Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (A4) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (A5) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines von (A1), (A2), (A3) und (A4) verschiedenen ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen  
15 Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, vorzugsweise von 100 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 35, vorzugsweise von 0 bis 25, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10000, vorzugsweise 2500 bis 5000, polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten (A1) bis (A5) stets 100% ergibt und die Zusammensetzung der  
20 Komponente (A3) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (A3) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von +10 bis +100 Grad C, vorzugsweise von +20 bis +60 Grad C, erhalten wird. Als Beispiele für die Komponente (A2) werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxypropylacrylat und Hydroxyalkylester der  
25 Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat, wobei die Wahl so zu treffen ist, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (A2) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis +80 Grad C, vorzugsweise von +20 bis +60 Grad C erhalten wird. Als Beispiele für die Komponente (A3) werden genannt: aliphatische Ester der Methacrylsäure mit 4 bis 20  
30 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat, und cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure wie, z.B. Cyclohexylmethacrylat. Als Komponente (A4) werden vorzugsweise Acrylsäure

5 und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Als Beispiele für die Komponente (A5) werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, z.B. Methacrylamid und Acrylamid, Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure, Vinylether und Vinylester. Als Komponente (A5) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe,  
10 insbesondere Styrol, eingesetzt. Die Zusammensetzung der Komponente (A5) ist vorzugsweise so zu treffen ist, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (A5) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +70 bis +120 Grad C, vorzugsweise von +80 bis +100 Grad C erhalten wird. Die Herstellung dieser Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren (siehe  
15 z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)) erfolgen. Sie werden vorzugsweise mit Hilfe der Lösungsmittelpolymerisation hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch werden dann das zu  
20 polymerisierende Monomergemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160 Grad C, vorzugsweise zwischen 130 und 150 Grad C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorenart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß  
25 bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, z.B. Di-tert.-Butylperoxid und Dicumylperoxid, Hydroperoxide, z.B. Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid, Perester, z.B. tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat und tert.-Butylper-2-  
30 ethylhexanoat. Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösungsmittel und Polymerisationsinitiatoren, evt. Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, z.B.

- 5 Mercaptane, Thioglykolsäureester und Chlorwasserstoffe) werden so ausgewählt, daß die Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht wie angegeben (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen. Die Säurezahl kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (A4) eingestellt werden. Analoges gilt für  
10 die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (A1) und (A2) steuerbar.

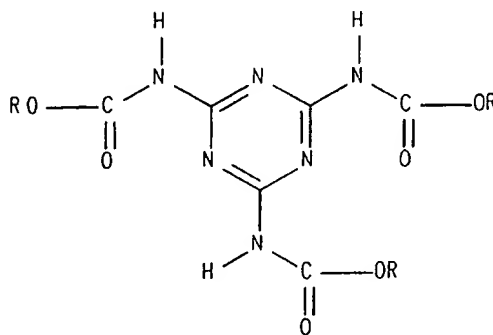
Erfindungsgemäß kommen auch Bindemittel auf der Basis von Polyurethan in Betracht.

15

Erfindungswesentlich ist schließlich, daß das Beschichtungsmittel die Bestandteile (2) und (3) enthält, welche beide Vernetzungsmittel sind.

Als Bestandteil (2) werden Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel

20



- eingesetzt, wobei R=Methyl, Butyl-.....Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate  
25 der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden für den

- 5     Bestandteil (2) Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine eingesetzt, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

Der Bestandteil (3) enthält als Vernetzungsmittel mindestens ein gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes  
10     oder dispergiertes, nichtblockiertes Di- und/oder Polyisocyanat. Zusätzlich kann aber auch blockiertes Isocyanat oder eine Mischung aus blockierten Polyisocyanaten enthalten sein.

- Bei dem zwingend eingesetzten freien Polyisocyanatbestandteil handelt es sich um  
15     beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 2000 mPa.s (bei 23 Grad C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25  
20     Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches. Beispiele für geeignete Isocyanate  
25     sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die bei der Beschreibung der Polyurethanharze (A2) genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von  
30     Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder

- 5 Harnstoffgruppen und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate eingesetzt werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes  
10 und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf  
15 Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.
- 20 Wenn blockiertes Isocyanat zugemischt ist, so ist es vorzugsweise so ausgebildet, daß es sowohl mit einem Blockierungsmittel (Z1) als auch mit einem Blockierungsmittel (Z2) blockierte Isocyanatgruppen enthält, wobei das Blockierungsmittel (Z1) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist, das Blockierungsmittel (Z2) ein von (Z1) verschiedenes, aktive Methylengruppen enthaltendes  
25 Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (Z1) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (Z2) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Das blockierte Isocyanat wird vorzugsweise wie folgt hergestellt.
- 30 Ein Polyisocyanat oder eine Mischung aus Polyisocyanaten wird in an sich bekannter Art und Weise mit einer Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) umgesetzt, wobei die Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) die

5 Blockierungsmittel (Z1) und (Z2) in einem Molverhältnis enthält, das zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Das Polyisocyanat bzw. die Mischung aus Polyisocyanaten kann mit der Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) so weit umgesetzt werden, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. In der  
10 Praxis kann das den Einsatz von sehr großen Überschüssen an Blockierungsmitteln und/oder sehr lange Reaktionszeiten erfordern. Es gefunden, daß auch dann Lacke mit guten Eigenschaften erhalten werden, wenn mindestens 50, vorzugsweise mindestens 70 Prozent der Isocyanatgruppen des Polyisocyanates bzw. des Gemisches aus Polyisocyanaten mit der Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2)  
15 umgesetzt werden und die verbleibenden Isocyanatgruppen mit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen werden vorzugsweise niedermolekulare aliphatische oder cycloaliphatische Polyole, wie Neopentylglykol,  
20 Dimethylcyclohexan, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1, 3,2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5 und 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6 oder das als Bestandteil (1) einsetzbare hydroxylgruppenhaltige Bindemittel eingesetzt. Ein geeignetes blockiertes Polyisocyanat ist auch erhältlich, indem mit dem Blockierungsmittel (Z1) bzw. (Z2)  
25 blockierte Polyisocyanate in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß eine Mischung erhalten wird, in der das Äquivalent-Verhältnis zwischen den mit (Z1) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (Z2) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besondere bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Prinzipiell können alle auf  
30 dem Lackgebiet einsetzbaren Polyisocyanate zur Herstellung des blockierten Polyisocyanats eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, Polyisocyanate einzusetzen, deren Isocyanatgruppen an aliphatische oder cycloaliphatische Reste

5 gebunden sind. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethan-  
diisocyanat und 1,3-Bis-(2-isocyanatopropyl-2-)benzol (TMXDI) sowie Addukte  
dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere niedermolekulare Polyole, wie z.B.  
Trimethylolpropan und von diesen Polyisocyanaten abgeleitete isocyanuratgruppen-  
10 und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate. Als Polyisocyanate werden besonders  
bevorzugt Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat, von diesen  
Diisocyanaten abgeleitete isocyanurat- oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die  
vorzugsweise mehr als zwei Isocyanatgruppen im Molekül enthalten sowie  
Umsetzungsprodukte aus Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat oder  
15 einer Mischung aus Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat mit 0,3 - 0,5  
Äquivalenten eines niedermolekularen Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis  
500, vorzugsweise von 104 bis 204, insbesondere eines Triols, wie zum Beispiel  
Trimethylolpropan, eingesetzt. Als Blockierungsmittel (Z1) werden Dialkylmalonate  
oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare  
20 Dialkylmalonate werden Dialkylmalonate mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den  
Alkylresten genannt, wie z.B. Malonsäuredimethylester und Malonsäurediethylester,  
wobei Malonsäurediethylester bevorzugt eingesetzt wird. Als Blockierungsmittel (Z2)  
werden von (Z1) verschiedene, aktive Methylengruppen enthaltende  
Blockierungsmittel und Oxime sowie Mischungen aus diesen Blockierungsmitteln  
25 eingesetzt. Als Beispiele für Blockierungsmittel, die als Blockierungsmittel (Z2)  
einsetzbar sind, werden genannt: Acetessigsäuremethyl-, ethyl-, -propyl-, butyl-, -  
pentyl-, hexyl -, heptyl-, octyl-, nonyl-, -decyl- oder -dodecylester, Acetonoxim,  
Methylethylketoxim, Acetylaceton, Formaldoxim, Acetaldoxim, Benzophenoxim,  
Acetoxim und Diisobutylketoxim. Als Blockierungsmittel (Z2) wird vorzugsweise ein  
30 Acetessigsäurealkylester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder eine  
Mischung aus solchen Acetessigsäurealkylestern oder ein Ketoxim bzw. eine  
Mischung aus Ketoximen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden



- 5 Acetessigsäureethylester oder Methylethylketoxim als Blockierungsmittel (Z2) eingesetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen der Bestandteile (1) bis (3) in den Verhältnissen zueinander so gewählt sind, daß das Verhältnis OH: (NCO + NH-CO-OR) 1,0:0,5 bis 1,0:2,0, vorzugsweise 1,0:0,8 bis 1,0:1,5, beträgt. Die Polyisocyanatkomponente wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln z.B. im einzelnen vorteilhafterweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Verhältnis der Hydroxylgruppen des Bindemittels (1) zu den Isocyanatgruppen der Vernetzer (2) und (3) zwischen 1 : 2 und 2 : 1, besonders bevorzugt zwischen 1 : 1,5 und 1,5 : 1 liegt.

Das Mengenverhältnis der Bestandteile (2) und (3) zueinander ist vorteilhafterweise so ausgewählt, daß die Menge an Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder an Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 90 Gew.%, beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge an Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin bzw. Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen plus freie Isocyanate bzw. der Mischung aus freien Polyisocyanate. Sind blockierte Isocyanate beigemischt, so gilt entsprechendes, nur dann jeweils bezogen auf die entsprechende Gesamtmenge an Isocyanaten anstatt lediglich freier Polyisocyanate.

25

Im einzelnen kann das Komponentensystem UV-Absorber, vorzugsweise Triazinverbindungen, und Radikalfänger in zumindest einer der beiden Komponenten (I) und/oder (II) enthalten. Das Komponentensystem kann ferner Katalysatoren für die Vernetzung enthalten. Hierfür kommen insbesondere metallorganische Verbindungen, vorzugsweise Zinn und/oder wismutorganische Verbindungen in Betracht. Ebenso können tertiäre Amine in Frage kommen. Das Komponentensystem kann ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe in

30

5       zumindest einer der beiden Komponenten (I) und/oder (II) enthalten.  
Selbstverständlich können auch Pigmente jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente  
wie Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente,  
Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder  
Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere  
10    Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente, in zumindest einer der beiden  
Komponenten (I) und/oder (II) eingebaut sein. Vorzugsweise sind aber keine oder  
transparente Pigmente vorgesehen.

Die Herstellung der beiden Komponenten (I) und (II) erfolgt nach den üblichen  
15    Methoden aus den einzelnen Bestandteilen unter Rühren. Die Herstellung des  
Beschichtungsmittels aus den Komponenten (I) und (II) erfolgt ebenfalls mittels  
Rühren bzw. Dispersion unter Verwendung der üblicherweise eingesetzten  
Vorrichtungen, beispielsweise mittels Dissolver o.ä. oder mittels ebenfalls  
üblicherweise eingesetzter 2-Komponenten-Dosier- und -mischanlagen oder mittels  
20    des in der DE-A-195 10 651, Seite 2, Zeile 62, bis Seite 4, Zeile 5, beschriebenen  
Verfahrens zur Herstellung wäßriger 2-K-Polyurethanlacke.

Die Komponenten, insbesondere die Komponente (I), können als nichtwäßrige (i.e. mit  
organischen Lösungsmitteln) oder als wäßrige Komponenten formuliert sein. Im Falle  
25    einer nichtwäßrigen Formulierung können die in der Lackherstellung üblichen  
organischen Lösungsmittel Verwendung finden. Mittels wäßriger Komponenten  
werden wäßrige Beschichtungsmittel nach Mischung der Komponenten (I) und (II)  
erhalten. Ist ein wäßriges Beschichtungsmittel gewünscht, so können die  
Komponenten (I) und/oder (II) aber auch weitgehend wasserfrei und weitgehend frei  
30    von organischen Lösungsmitteln, jedoch als in Wasser dispergierbar formuliert sein.  
Dann wird das wäßrige Beschichtungsmittel durch Mischung der Komponenten und  
Zugabe von Wasser erhalten. Eine in Wasser dispergierbare bzw. lösbare Komponente

5 (I) ist auf übliche Weise formulierbar, indem beispielsweise saure Gruppen in das Bindemittel eingebracht werden, welche dann mit einer üblichen Base, beispielsweise Ammoniak oder einem organischen Amin wie Triethylamin neutralisiert werden. Die Lösung bzw. Dispersion einer in Wasser dispergierbaren Komponente (I) und/oder (II) in Wasser erfolgt auf übliche Weise z.B. durch starkes Rühren ggf. unter leichter  
10 Erwärmung. Alternativ kann eine Lösung bzw. Dispersion in Wasser mittels nicht-ionischer Emulgatoren erfolgen. Insofern wird ebenfalls auf Standardverfahren der Herstellung wäßriger Lacke verwiesen.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen  
15 Komponentensystems. Hierzu sind im wesentlichen drei Varianten vorteilhaft. Zum ersten ein Verfahren zur Herstellung eines Komponentensystem, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Komponente (I) durch Mischen des hydroxyfunktionellen Bindemittels oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln mit Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus Tris(alkoxycarbonyl-  
20 amino)Triazinen hergestellt wird, und die Komponente (II) aus freiem Polyisocyanat oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten hergestellt wird. Zum zweiten ein Verfahren zur Herstellung eines Komponentensystems, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Komponente (II) durch Mischen freier Isocyanate oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten mit Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder  
25 der Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird, und die Komponente (I) aus dem hydroxyfunktionellen Bindemittel oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln hergestellt wird. Zum Dritten ein Verfahren zur Herstellung eines Komponentensystems, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Komponente (II) durch Mischen freier Isocyanate oder der Mischung aus freien  
30 Polyisocyanaten mit einer ersten Teilmenge Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird, und die Komponente (I) durch Mischen des hydroxyfunktionellen Bindemittel oder der

5 Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln mit einer zweiten Teilmenge  
Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus  
Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird. Bei allen Varianten ist es  
vorteilhaft, wenn die Mengen der Bestandteile (1) bis (3) so gewählt werden, daß das  
Verhältnis OH: (NCO + NH-CO-OR) 1, 0:0, 5 bis 1, 0:2, 0, vorzugsweise 1., 0:0, 8  
10 bis 1, 0:1, 5 beträgt.

Schließlich betrifft die Erfindung auch noch die Verwendungen gemäß der  
Patentansprüche 11 bis 13.

15 Das erfindungsgemäße Komponentensystem wird zur Herstellung von Ein- oder  
Mehrschichtlackierungen und bevorzugt zur Herstellung von Decklacken eingesetzt.  
Es kann aber auch zur Herstellung eines über einer Basislackschicht zu applizierenden  
Klarlacks, beispielsweise eines Klarlacks einer nach dem naß-in-naß-Verfahren  
hergestellten Mehrschichtlackierung bestimmt sein. Selbstverständlich können die  
20 Kunststoffe oder die anderen Substrate auch direkt mit dem Klarlack oder dem  
Decklack beschichtet werden.

Schließlich können die Beschichtungsmittel auch auf andere Substrate, wie  
beispielsweise Metall, Holz oder Papier, appliziert werden. Die Applikation erfolgt mit  
25 Hilfe üblicher Methoden, beispielsweise Spritzen, Rakeln, Tauchen oder Streichen.

Aufgrund der genannten erfindungsgemäßen Verwendungen des Komponentensystems  
fallen auch damit hergestellte Bindemittel bzw. Lacke, sowie mit diesen Bindemitteln  
bzw. Lacken beschichtete Gegenstände unter die Erfindung.

30

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise bei 80 bis 170 °C  
gehärtet. Besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C. In

- 5 speziellen Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch tiefere Härtungstemperaturen angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können  
10 sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden bevorzugt aber im Bereich der Serienlackierung eingesetzt.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Beispiele näher  
15 beschrieben:

## **1. Herstellung von Bindemittellösungen**

### **20 1.1. Acrylatharz A**

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomernischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 899 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158°C - 172°C  
25 eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C werden eine Monomermischung aus 727 g n-Butylmethacrylat, 148 g Cyclohexylmethacrylat, 148 g Styrol, 445 g 4-Hydroxybutylacrylat und 15 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 29 g t-Butylperethylhexanoat in 89 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb  
30 von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden

- 5 auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 62% bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 Grad C), eine Säurezahl von 9 und eine Viskosität von 21 dPa.s (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 Grad C).

10

### 1.2. Acrylatharz B

- In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, StickstoffEinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 897 g einer
- 15 Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 Grad C - 172 Grad C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140 Grad C aufgeheizt, Nach Erreichen von 140 Grad C werden eine Monomermischung aus 487 g t-Butylacrylat, 215 g n-Butylmethacrylat, 143 g Styrol, 572 g Hydroxipropylmethacrylat und 14 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 86 g t-
- 20 Butylperethylhexanoat in 86 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 Grad C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat
- 25 einen Feststoffgehalt von 62% bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 Grad C), eine Säurezahl von 10 und eine Viskosität von 23 dPa.s (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Piatte-Kegel Viskosimeters bei 23 Grad C).

### 30 1.3. Alkydharz C

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, Wasserabscheider, Rückflußkühler, Stickstoff-Einleitungsrohr und

5 Thermometer werden 1330 g Hexahydrophthalsäureanhydrid, 752 g 1, 1, 1  
 Trimethylolpropan, 249 g 1,4-Dimethylolcyclohexan, 204 g Hexandiol-1,6, 136 g  
 Isononansäure (als Isomerengemisch von 3,3,5-Trimethylhexansäure und  
 3,5,5-Trimethylhexansäure) und 75 g Xylol als Schleppmittel eingewogen. Der  
 Wasserabscheider wird mit Xylol gefällt. Der Inhalt des Reaktors wird innerhalb von  
 10 8 Stunden auf 210 Grad C so aufgeheizt, daß ein gleichmäßiger Rückfluß des  
 Schleppmittels entsteht. Der Reaktorinhalt wird auf 210 Grad C gehalten, bis eine  
 Säurezahl von 17,1 und eine Viskosität von 15 dPas, gemessen an einer 60 %-igen  
 Lösung des Reaktionsgemisches in dem in den Acrylatharzen A und B beschriebenen  
 aromatischen Lösemittel, erreicht ist. Dann wird auf 140 Grad C abgekühlt und der  
 15 Inhalt des Reaktors mit so viel des genannten aromatischen Lösemittels angelöst, daß  
 ein nichtflüchtiger Anteil von 61 % (bestimmt in einem Umluftoferi 60 min bei 130  
 Grad C) resultiert, Die auf diese Weise hergestellte Alkydharzlösung hat eine  
 Säurezahl von 17,1 und eine Viskosität von 15 dPa.s (gemessen an einem ICI-Platte-  
 Kegel-Viskosimeter bei 23 Grad C).

20

## 2. Herstellung der Zweikomponenten-Klarlacke

### 2.1. Komponente (I)

Die Komponente (I) der Zweikomponenten-Klarlacke wird hergestellt, indem man die  
 25 Bindemittellösung einwiegt, dann unter Rühren die in Tabelle 1 angegebenen Mengen  
 Triäzinvernetzer, Lösemittel, UV-Absorber, Radikalfänger und Verlaufsmittel zugibt  
 und gut einrührt. Die Mengenangaben in dieser und den folgenden Tabellen sind als  
 Gewichtsangaben zu verstehen.

30 **Tabelle 1:**

	Komp. 1a	Komp. 1b	Komp. 1c	Komp. 1d	Komp. 1e	Komp. 1f
--	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Acrylatharz A	79,6	55,0				
Acrylatharz B			62,8	50,0		
Alkydharz C					72,0	62,0
Triazin- vernetzer gemäß US 5084541		13		12,8		10,0
Tiniuvin 400	1,3	1,3	1,0	1,0		
Tiniuvin 123	1,0	1,0	1,5	1,5		
Tiniuvin 384					1,2	1,2
Tiniuvin 292					1,0	1,0
Siliconöl- lösung	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0
Butyldigly- colacetat	4,0	4,0	10,0	10,0	9,0	9,0
Butylglycolacet at	4,0	4,0	8,0	8,0	5,5	5,5
Methoxiprop- ylacetat	3,0	3,6	8,0	8,4		
Solvent-naphta					5,1	5,1
Butylacetat	4,6	15,6	5,8	5,8	3,2	3,2

5

## 2.2. Komponente (II)

Die Komponente (II) besteht aus einer Anlösung handelsüblicher Isocyanurat-Trimere in einem geeigneten Lösemittel. Sie wird durch Einrühren der Lösemittels in die Lieferform der Isocyanurate gemäß Tabelle 2 hergestellt

10



5

### 2.2. Komponente (II)

Die Komponente (II) besteht aus einer Anlösung handelsüblicher Isocyanurat-Trimere in einem geeigneten Lösemittel. Sie wird durch Einrühren der Lösemittels in die Lieferform der Isocyanurate gemäß Tabelle 2 hergestellt

10

Tabelle 2:

	Komponente 2a	Komponente2b
Desmodur Z 4470	63,5	26,5
Tolonate HDT 90	24,8	
Basonat HI 190 B/S		61,8
Solventnaphra	5,85	5,85
Butylacetat	5,85	5,85

### 3. Herstellung der Klarlacke

15

Die Klarlacke werden hergestellt indem man die Komponenten (I) und (II) gemäß der in Tabelle 3 angegebenen Mengenverhältnisse gemischt werden und sofort nach der Mischung appliziert werden. Alternativ können für die Applikation auch spezielle Zweikomponenten- Anlagen angewandt werden, die dem Durchschnittsfachmann bekannt

- 5 sind und daher hier nicht näher beschrieben werden müssen. In der Tabelle 3 finden sich außerdem Eigenschaften der Klarlacke, die die Erfindung verdeutlicht.

Tabelle 3:

	Klarlack 1	Klarlack2	Klarlack3	Klarlack4	Klarlack5	Klarlack6
Komp. 1a	73,9					
Komp. 1b		93,5				
Komp. 1c			77,0			
Komp. 1d				91,0		
Komp. 1e					76,7	
Komp. 1f						86,7
Komp. 2a	26,1	6,5				
Komp. 2b			23,0	9,0	23,3	13,3
Kratzfestig- keit <sup>*3</sup>	schlecht	gut	schlecht	gut	schlecht	gut
JV(Note) <sup>+</sup> 1)	4,0	4,0	4,5	4,5	3,0	3,0
Steinschla- g <sup>+2)</sup>	schlecht	gut	schlecht	gut	schlecht	gut

- 10 \*1) Note nach 14 Wochen Freibewitterung in Jacksonville/Florida (1= keine Schädigung, 10 = Reklamationstall)

\*2) Steinschlagprüfung nach VDA 621-428 (Monoschlag)

Progress in organic coatings, vol. 22, 1993

5 Patentansprüche

1. Komponentensystem für ein Zweikomponenten-Beschichtungsmittel  
enthaltend
- 10 (1) ein hydroxyfunktionelles Bindemittel oder eine Mischung aus  
hydroxyfunktionellen Bindemitteln,  
(2) Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder eine Mischung aus  
Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen und  
(3) freie Isocyanate oder eine Mischung aus freien Polyisocyanate,  
15 *dadurch gekennzeichnet,*
- daß eine erste Komponente (I) zumindest aus dem hydroxyfunktionellen  
Bindemittel oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln (1)  
20 gebildet ist und
- daß eine zweite Komponente (II) zumindest aus den freien Isocyanaten  
oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten (3) gebildet ist,
- 25 wobei das Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder die Mischung aus  
Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen (2) alternativ Bestandteil der ersten  
Komponente (I), der zweiten Komponente (II) oder beider Komponenten  
(I) und (II) ist.
- 30
2. Komponentensystem nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, daß das  
hydroxyfunktionelle Bindemittel oder die Mischung aus hydroxyfunktionellen

5 Bindemitteln aus der Gruppe "Bindemittel auf Basis von hydroxyfunktionellen Polyacrylaten, hydroxyfunktionellen Polyestern und/oder hydroxyfunktionellen Polyurethanen" ausgewählt ist und/oder Mischungen aus Elementen dieser Gruppe und/oder Mischungen verschiedener Bindemittel eines Elements dieser Gruppe enthält.

10

3. Komponentensystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Menge an Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder an Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen 1 bis 99 Gew.%,  
15 vorzugsweise 5 bis 90 Gew.%, beträgt bezogen auf die Gesamtmenge an Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin bzw. Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen plus freie Isocyanate bzw. der Mischung aus freien Polyisocyanate.

20

4. Komponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Mengen der Bestandteile (1) bis (3) in den Verhältnissen zueinander so gewählt sind, daß das Verhältnis OH: (NCO + NH-CO-OR) 1,0:0,5 bis 1,0:2,0, vorzugsweise 1,0:0,8 bis 1,0:1,5, beträgt.

25

5. Komponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, daß es UV-Absorber, vorzugsweise Triazinverbindungen, und Radikalfänger in zumindest einer der beiden Komponenten (I) und/oder (II)  
30 enthält.

- 5 6. Komponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, daß es Rheologiemittel in zumindest einer der beiden Komponenten (I) und/oder (II) enthält.
- 10 7. Komponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, daß es metallorganische Katalysatoren, vorzugsweise Zinn- und/oder wismutorganische Verbindungen und/oder tertiäre Amine enthält.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung eines Komponentensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, daß
- die Komponente (I) durch Mischen des hydroxyfunktionellen Bindemittels oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln mit Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird, und
  - die Komponente (II) aus freiem Polyisocyanat oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten hergestellt wird.
- 20
- 25 9. Verfahren zur Herstellung eines Komponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, daß
- die Komponente (II) durch Mischen freier Isocyanate oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten mit Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird, und
  - die Komponente (I) aus dem hydroxyfunktionellen Bindemittel oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln hergestellt wird.
- 30

- 5 10. Verfahren zur Herstellung eines Komponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, daß
- die Komponente (II) durch Mischen freier Isocyanate oder der Mischung aus freien Polyisocyanaten mit einer ersten Teilmenge Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus
- 10 Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird, und
- die Komponente (I) durch Mischen des hydroxyfunktionellen Bindemittel oder der Mischung aus hydroxyfunktionellen Bindemitteln mit einer zweiten Teilmenge Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin oder der Mischung aus Tris(alkoxycarbonylamino)Triazinen hergestellt wird.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Mengen der Bestandteile (1) bis (3) so gewählt werden, daß das Verhältnis OH: (NCO + NH-CO-OR) 1, 0:0, 5 bis 1, 0:2, 0, vorzugsweise 1., 0:0, 8 bis 1, 0:1, 5
- 20 beträgt.
12. Verwendung eines Komponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Verfahren zur Beschichtung eines Substrats mittels eines Beschichtungsmittels, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Komponente (I) und die
- 25 Komponente (II) vor der Applikation, vorzugsweise unmittelbar vor der Applikation, zu dem Beschichtungsmittel miteinander vermischt, appliziert und gemeinsam eingebrannt werden.
- 30
13. Verwendung eines Komponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Verfahren zur Beschichtung eines Substrats mittels eines

- 5 Beschichtungsmittels, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Komponente (I) und die Komponente (II) mit Hilfe einer speziellen Zweikomponenten-Applikationseinrichtung appliziert und zusammen eingebrannt werden.
- 10 14. Verwendung eines Komponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung eines Decklacks oder eines Klarlacks.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/07110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G18/78 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 939 213 A (JACOBS III WILLIAM ET AL) 3 July 1990 see claim 1 ---	1
A	EP 0 604 922 A (AMERICAN CYANAMID CO) 6 July 1994 see claim 1 ---	1
A	EP 0 624 577 A (CYTEC TECH CORP) 17 November 1994 see claims 17,18 ---	1
A	DE 195 29 124 C (HERBERTS GMBH) 21 November 1996 cited in the application see page 4, line 9 - line 10 see page 5, line 16 - line 31; claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 1998

Date of mailing of the international search report

22.05.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/07110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4939213 A	03-07-90	US 5084541 A	28-01-92
EP 0604922 A	06-07-94	US 5574103 A	12-11-96
		CA 2112415 A	30-06-94
		JP 6228305 A	16-08-94
		US 5593735 A	14-01-97
		US 5726254 A	10-03-98
EP 0624577 A	17-11-94	AU 673908 B	28-11-96
		AU 6309794 A	17-11-94
		BR 9401969 A	13-12-94
		CA 2123469 A	15-11-94
		CN 1103641 A	14-06-95
		JP 7002804 A	06-01-95
		NO 941807 A	15-11-94
		US 5705641 A	06-01-98
DE 19529124 C	21-11-96	WO 9706197 A	20-02-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktensymbol

PCT/EP 97/07110

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G18/78 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 939 213 A (JACOBS III WILLIAM ET AL) 3.Juli 1990 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 604 922 A (AMERICAN CYANAMID CO) 6.Juli 1994 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 624 577 A (CYTEC TECH CORP) 17.November 1994 siehe Ansprüche 17,18 ---	1
A	DE 195 29 124 C (HERBERTS GMBH) 21.November 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 9 - Zeile 10 siehe Seite 5, Zeile 16 - Zeile 31; Anspruch 1 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22.05.98

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4939213 A	03-07-90	US 5084541 A	28-01-92
EP 0604922 A	06-07-94	US 5574103 A	12-11-96
		CA 2112415 A	30-06-94
		JP 6228305 A	16-08-94
		US 5593735 A	14-01-97
		US 5726254 A	10-03-98
EP 0624577 A	17-11-94	AU 673908 B	28-11-96
		AU 6309794 A	17-11-94
		BR 9401969 A	13-12-94
		CA 2123469 A	15-11-94
		CN 1103641 A	14-06-95
		JP 7002804 A	06-01-95
		NO 941807 A	15-11-94
		US 5705641 A	06-01-98
DE 19529124 C	21-11-96	WO 9706197 A	20-02-97